

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-127909

(43)Date of publication of application : 10.05.1994

(51)Int. Cl. C01B 25/32
A23C 9/152
A23L 1/304
B01J 13/00

(21)Application number : 04-307548 (71)Applicant : MARUO CALCIUM CO LTD

(22)Date of filing : 20.10.1992 (72)Inventor : HOJO JUICHI
HASHIMOTO KAYOKO
TAKAHASHI MASAKO
MOTOYOSHI SHIRO

(54) PRODUCTION OF CALCIUM PHOSPHATE DISPERSED BODY AND FOOD COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain calcium phosphate having good disperse stability in liquid by adding a hydrophilic emulsifier having HLB higher than a specified value to calcium phosphate subjected to wet crushing in water.

CONSTITUTION: Water is added to calcium phosphate having 2-100m²/g specific surface area X by a nitrogen absorption method to prepare 1-60wt. % water suspension. To 100 pts. wt. of calcium phosphate in water slurry prepared by wet crushing in a wet crusher into the water suspension so that the conditions, $Y \geq 100X/27+88000/9$, $2 \leq X \leq 100$, and $Y \geq 10$, may be satisfied, where $Y = A \times B \times C \times 1.3 \times D \times E / 100 \times F \times 1.6 \times (100-D)$, A is the packed quantity of media of the wet crusher, B is true specific gravity of the media, C is peripheral velocity of the disc or rotor of the wet crusher (m/sec), D is solid content concentration of calcium phosphate (wt. %), E is residence time in a crushing chamber (min), and F is a particle diameter of the media (mm), 5-100 pts. wt. of a hydrophilic emulsifier of ≥ 10 HLB 10 (e. g. cane sugar fatty acid ester of ≥ 15 HLB) is added.

LEGAL STATUS [Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

06-127909

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998, 2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-127909

(43)公開日 平成6年(1994)5月10日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
C 0 1 B 25/32		B		
A 2 3 C 9/152				
A 2 3 L 1/304				
B 0 1 J 13/00		B 6345-4G		

審査請求 未請求 請求項の数10(全 12 頁)

(21)出願番号	特願平4-307548	(71)出願人	390008442 丸尾カルシウム株式会社 兵庫県明石市魚住町西岡1455番地
(22)出願日	平成4年(1992)10月20日	(72)発明者	北条 壽一 兵庫県姫路市飾磨区英賀西町2-95
		(72)発明者	橋本 佳代子 兵庫県明石市魚住町清水747
		(72)発明者	高橋 雅子 兵庫県明石市魚住町金ヶ崎1608-121
		(72)発明者	源吉 嗣郎 兵庫県明石市大久保町山手台1丁目126
		(74)代理人	弁理士 伊丹 健次

(54)【発明の名称】 磷酸カルシウム分散体の製造方法及び食品組成物

(57)【要約】

【構成】 特定の物性を具備する磷酸カルシウムに水を添加し、磷酸カルシウム固形分濃度が1～60重量%の磷酸カルシウムの水懸濁液を調製し、該水懸濁液を湿式粉砕機を用い、特定の要件を満たすように湿式粉砕して調製された水スラリー中の磷酸カルシウム100重量部に対し、HLBが10以上の親水性乳化剤を下記5～100重量部添加処理することを特徴とする磷酸カルシウム分散体の製造方法。

【効果】 液中での分散性が極めて良好であり、この磷酸カルシウムを用いて調製されたカルシウム強化牛乳は、長期間の保存安定性に優れている。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記（ア）の物性を具備する磷酸カルシウムに水を添加し、磷酸カルシウム固形分濃度が1～60重量%の磷酸カルシウムの水懸濁液を調製し、該水懸濁液を湿式粉碎機を用い、下記（イ）の①、②、③全ての要件を満たすように湿式粉碎して調製された水スラリー

$$\begin{aligned} \text{(イ)} \quad Y &\leq 1000X/27 + 88000/9 & \text{①} \\ 2 &\leq X \leq 100 & \text{②} \\ Y &\geq 10 & \text{③} \end{aligned}$$

$$\text{但し、} Y = A \times B \times C^{1.3} \times D \times E / 100 \times F^{1.6} \times (100 - D)$$

X：湿式粉碎する原料磷酸カルシウム粉体の窒素吸着法（BET法）による比表面積（ m^2/g ）

A：湿式粉碎機に用いるメディアの充填量であり、湿式粉碎機の粉碎室（ベッセル容器）容積中に占めるメディアの容積量（体積%）

B：湿式粉碎機に用いるメディアの真比重

C：湿式粉碎機のディスク又はローターの周辺速度（ $\text{m}/\text{秒}$ ）

D：湿式粉碎する磷酸カルシウムの水懸濁液の、磷酸カルシウム固形分濃度（重量%）

E：湿式粉碎する磷酸カルシウムの水懸濁液の、湿式粉碎機の粉碎室中に滞留する時間（分）

F：湿式粉碎機に用いるメディアの粒子径（ mm ）

【請求項2】 下記（ア）の物性を具備する磷酸カルシウム粉体に、磷酸カルシウム100重量部に対し、HLBが10以上の親水性乳化剤を5～100重量部、及び水を添加し、磷酸カルシウム固形分濃度が1～60重量%の磷酸カルシウムの水懸濁液を調製し、該水懸濁液を湿式粉碎機を用い、下記（イ）の①、②、③の全ての要件を満たすように湿式粉碎することを特徴とする磷酸カルシウム分散体の製造方法：但し、（ア）、（イ）は、請求項1と同じ。

【請求項3】 下記（ア）の物性を具備する磷酸カルシウムに、水を添加して磷酸カルシウム固形分濃度が1～60重量%の磷酸カルシウムの水懸濁液を調製し、該水懸濁液を湿式粉碎機を用い湿式粉碎（以下、1次粉碎と略記する）した後、調製された水スラリー中の磷酸カルシウム100重量部に対し、HLBが10以上の親水性乳化剤を5～100重量部、及び必要に応じ水を添加し、磷酸カルシウム固形分濃度が1～60重量%の磷酸カルシウムの水懸濁液を調製し、湿式粉碎機を用いて湿式粉碎（以下、2次粉碎と略記する）を行うにあたり、1次粉碎の湿式粉碎条件を下記（イ）中の式から求めたYと、2次粉碎の湿式粉碎条件を（イ）中の式から求めたYとの合計が、下記（イ）の①、②、③の全ての要件を満たすように湿式粉碎することを特徴とする磷酸カルシウム分散体の製造方法：但し、（ア）、（イ）は、請求項1と同じ。

【請求項4】 調製された分散体の磷酸カルシウムの粒度分布における重量（体積）平均径P（ μm ）と、磷酸

一中の磷酸カルシウム100重量部に対し、HLBが10以上の親水性乳化剤を5～100重量部添加処理することを特徴とする磷酸カルシウム分散体の製造方法：

（ア）窒素吸着法（BET法）による比表面積Xが2～100 m^2/g である。

カルシウム100重量部に対するHLBが10以上の親水性乳化剤の添加量Q（重量部）が、下記式（a）の関係を満足する請求項1、2又は3記載の製造方法：

$$\text{(a)} \quad Q \geq (1.87/P) + 6.17$$

【請求項5】 上記重量（体積）平均径P（ μm ）と添加量Q（重量部）が、下記式（b）の関係を満足する請求項1、2又は3記載の製造方法：

$$\text{(b)} \quad Q \geq (1.87/P) + 7.67$$

【請求項6】 上記重量（体積）平均径P（ μm ）と添加量Q（重量部）が、下記式（c）の関係を満足する請求項1、2又は3記載の製造方法：

$$\text{(c)} \quad Q \geq (1.87/P) + 9.17$$

【請求項7】 HLBが10以上の親水性乳化剤が、シヨ糖脂肪酸エステルである請求項1、2又は3記載の製造方法。

【請求項8】 上記重量（体積）平均径P（ μm ）が、 $0.04 \mu\text{m} \leq X < 0.3 \mu\text{m}$ である請求項1、2又は3記載の製造方法。

【請求項9】 磷酸カルシウムが、ピロ磷酸二水素カルシウム、磷酸一水素カルシウム及び磷酸三カルシウムよりなる群から選ばれる少なくとも1種である請求項1、2又は3記載の製造方法。

【請求項10】 請求項1～9記載の方法で得られた磷酸カルシウムを添加してなる食品組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、磷酸カルシウムの製造方法に関し、更に詳しくは、特に牛乳等の食品に添加してカルシウムを強化するのに有効に利用される、液中での分散安定性の良好な磷酸カルシウムの製造方法、及び該磷酸カルシウムを添加調製された食品組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、カルシウム摂取量の不足が指摘されており、この傾向は育ち盛りの子供及び老人において顕著である。このカルシウム摂取量の不足を解消するため、カルシウム強化食品が販売されるようになってきており、一般的にカルシウムの含有量が多いとされている牛乳においても、さらにカルシウムを添加してカルシウム強化牛乳として提供することが試みられている。その

他ジュース類にもカルシウム強化した商品も多数販売され始めている。

【0003】従来、牛乳にカルシウムを強化するための方法の多くは、水溶性の有機酸カルシウム形態のカルシウムを牛乳に添加するものであって、燐酸カルシウムのような水不溶性の無機塩形態のカルシウムを牛乳に添加する方法はあまり提案されていない。これは、燐酸カルシウムは比重が3と高く、牛乳中へ分散させた場合短時間で沈殿するため、又牛乳に高濃度で添加し、安定状態に保持することが困難であるからであり、充分満足できる添加方法の開発が待たれていた。

【0004】最近、牛乳に無機カルシウム塩を分散させる方法として、結晶セルロースを同時に添加してその網目構造により炭酸カルシウム粒子を支持させる方法

(特開昭56-117753号)、及びスラリー状炭酸カルシウムもしくはスラリー状炭酸カルシウムにHLB10以上の親水性乳化剤を添加したものに超音波を照射し、炭酸カルシウムの分散性を改良する方法(特開昭64-69513号)等が提案されている。しかし、上記のように結晶セルロースを添加する方法では、牛乳の粘度が高くなるので食感上好ましくない。また、超音波を照射し炭酸カルシウムの分散性を改良する方法は、スラリー状炭酸カルシウムもしくはスラリー状炭酸カルシウムにHLB10以上の親水性乳化剤を添加したものについてはある程度効果的であるものの、炭酸カルシウムの分散に限度があるばかりではなく、この方法を用いた燐酸カルシウム粉体と水からなる燐酸カルシウムの水懸濁液の分散性改良には多大な分散時間、分散経費を必要とし、好ましい方法とは言えない。即ち、燐酸カルシウムは一般的に、水酸化カルシウムの水懸濁液(石灰乳)、炭酸カルシウムの水懸濁液等のカルシウム塩水溶液に燐酸又は燐酸アンモニウム等の燐酸塩溶液を反応させることにより、通常固形分として1~20重量%のスラリー状燐酸カルシウムとして調製され、通常このスラリー状燐酸カルシウムは食品添加物用途には、経時安定性及び食品添加物規格の観点から、脱水乾燥及び粉碎粉末化され使用されており、このようにして調製される燐酸カルシウム粉体は、燐酸カルシウム本来の凝集力の大きいことに加え、脱水乾燥を行っていないスラリー状燐酸カルシウムと比較し、乾燥時に大きな凝集体を形成しているため、これら食品添加物用の燐酸カルシウム粉体

$$\begin{aligned} (イ) \quad Y &\leq 1000X/27 + 88000/9 & ① \\ 2 &\leq X \leq 100 & ② \\ Y &\geq 10 & ③ \end{aligned}$$

$$\text{但し、} Y = A \times B \times C^{1.3} \times D \times E \quad / \quad 100 \times F^{1.6} \times (100 - D)$$

X: 湿式粉碎する原料燐酸カルシウム粉体の窒素吸着法(BET法)による比表面積(m²/g)

A: 湿式粉碎機に用いるメディアの充填量であり、湿式粉碎機の粉碎室(ベッセル容器)容積中に占めるメディアの容積量(体積%)

の分散方法として、前述の超音波を照射する方法は現実的でない。また、前述の従来技術に用いられているカルシウム塩は全て炭酸カルシウムであるが、該炭酸カルシウムは本来アルカリ性を呈するため、例えば弱酸性を呈する牛乳等への添加剤としては、安定性の観点から必ずしも良好な添加剤とはいえない。

【0005】最近、牛乳、ジュース類液体食品の長期間保存可能な容器、保存方法の進歩に伴い、該食品を販売店、自動販売機、家庭内の大型冷蔵庫等において長期間保存するケースが増加しており、同様の液体食品にカルシウム強化の目的で添加されている無機カルシウム塩粒子は、その食品中における分散状態が極めて良好でない場合、長期間の液体食品の保存の間に食品容器底部に沈殿してしまい、牛乳、ジュース類液体食品を飲用する際、その沈殿物が飲用者に不快感、不清潔感を与えることが多くなっている。従って現在カルシウム強化の目的で従来技術で調製された無機カルシウム塩粒子を添加し市販されている液体食品類は、該無機粒子の食品中における分散安定期間が短いため、該無機粒子の添加量は極少量に制限される必要があり、また一般消費者が購入後1~2日の間に必ず食用に供されるような液体食品に制限される。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、かかる実情に鑑み、上記課題を解決した、牛乳等の食品への添加剤として好適な燐酸カルシウムの製造方法、及び該燐酸カルシウムを添加調製してなる食品組成物を提供するものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明の第1は、下記(ア)の物性を具備する燐酸カルシウムに水を添加し、燐酸カルシウム固形分濃度が1~60重量%の燐酸カルシウムの水懸濁液を調製し、該水懸濁液を湿式粉碎機を用い、下記(イ)の①、②、③全ての要件を満たすように湿式粉碎して調製された水スラリー中の燐酸カルシウム100重量部に対し、HLBが10以上の親水性乳化剤を5~100重量部添加処理することを特徴とする燐酸カルシウム分散体の製造方法:

(ア) 窒素吸着法(BET法)による比表面積Xが2~100m²/gである。

B: 湿式粉碎機に用いるメディアの真比重

C: 湿式粉碎機のディスク又はローターの周辺速度(m/秒)

D: 湿式粉碎する燐酸カルシウムの水懸濁液の、燐酸カルシウム固形分濃度(重量%)

E：湿式粉碎する磷酸カルシウムの水懸濁液の、湿式粉碎機の粉碎室中に滞留する時間（分）

F：湿式粉碎機に用いるメディアの粒子径（mm）

【0008】本発明の第2は、下記（ア）の物性を具備する磷酸カルシウム粉体に、磷酸カルシウム100重量部に対し、HLBが10以上の親水性乳化剤を5～100重量部、及び水を添加し、磷酸カルシウム固形分濃度が1～60重量%の磷酸カルシウム水懸濁液を調製し、該水懸濁液を湿式粉碎機を用い、下記（イ）の①、②、③の全ての要件を満たすように湿式粉碎することを特徴とする磷酸カルシウム分散体の製造方法：但し、（ア）、（イ）は、請求項1と同じ。

【0009】本発明の第3は、下記（ア）の物性を具備する磷酸カルシウムに、水を添加して磷酸カルシウム固形分濃度が1～60重量%の磷酸カルシウム水懸濁液を調製し、該水懸濁液を湿式粉碎機を用い湿式粉碎（以下、1次粉碎と略記する）した後、調製された水スラリー中の磷酸カルシウム100重量部に対し、HLBが10以上の親水性乳化剤を5～100重量部、及び必要に応じ水を添加し、磷酸カルシウム固形分濃度が1～60重量%の磷酸カルシウム水懸濁液を調製し、湿式粉碎機を用いて湿式粉碎（以下、2次粉碎と略記する）を行うにあたり、1次粉碎の湿式粉碎条件を下記（イ）中の式から求めたYと、2次粉碎の湿式粉碎条件を（イ）中の式から求めたYとの合計が、下記（イ）の①、②、③の全ての要件を満たすように湿式粉碎することを特徴とする磷酸カルシウム分散体の製造方法：但し、（ア）、（イ）は、請求項1と同じ。

【0010】本発明の第4は、上記方法で得られた磷酸カルシウムを添加してなる食品組成物を、それぞれ内容とするものである。尚、本発明でいう磷酸カルシウムとは、磷酸のカルシウム塩からなる無機物を指称する。

【0011】本発明の磷酸カルシウム分散体を製造する前述の方法の要約を以下に列記する。

（1）特定の磷酸カルシウム粉体の水懸濁液を湿式粉碎機を用いて特定の粉碎条件で粉碎し、その後特定量のHLBが10以上の親水性乳化剤又はその水溶液を添加し、磷酸カルシウムとHLBが10以上の親水性乳化剤と水からなる、特定の重量平均粒子径を有する磷酸カルシウム分散体を調製する方法。

（2）特定の磷酸カルシウム粉体の水懸濁液に、特定量のHLBが10以上の親水性乳化剤又はその水溶液を添加し、その後湿式粉碎機を用いて特定の粉碎条件で粉碎し、特定の重量平均粒子径を有する磷酸カルシウム分散体を調製する方法。

（3）特定の磷酸カルシウム粉体の水懸濁液を湿式粉碎機を用いて特定の粉碎条件で粉碎し（1次粉碎）、その後特定量のHLBが10以上の親水性乳化剤又はその水溶液を添加し、磷酸カルシウムとHLBが10以上の親水性乳化剤と水からなる混合スラリーを調製し、該混合

スラリーをさらに湿式粉碎機を用いて特定の粉碎条件で粉碎し（2次粉碎）、特定の重量平均粒子径を有する磷酸カルシウム分散体を調製する方法。

湿式粉碎される磷酸カルシウム水懸濁液中の磷酸カルシウムの固形分濃度は、1～60重量%であればよく、好ましくは5～40重量%、より好ましくは10～25重量%である。磷酸カルシウムの固形分濃度が1重量%未満の場合、湿式粉碎に要する時間が極めて長くなり不経済であるばかりでなく、湿式粉碎中に湿式粉碎機に使用するメディアの混入が考えられ、牛乳等食品添加用の磷酸カルシウムの製造方法として好ましくない。また60重量%を越える場合、湿式粉碎機及びこれに付随する液供給ポンプ等の必要動力が極めて大きくなり、現実的とは言えない。

【0012】本発明で使用する親水性乳化剤は、食品添加物規格に適合するHLBが10以上の親水性乳化剤であればよく、脂肪酸多価アルコールエステル、中でもHLB15以上のショ糖脂肪酸エステルを好ましく使用できる。親水性乳化剤の使用量は、磷酸カルシウム100重量部に対し、5～100重量部であればよいが、前述の本発明の製造方法により製造される磷酸カルシウムの粒度分布における重量（体積）平均径 $P(\mu m)$ と、該磷酸カルシウム100重量部に対するHLBが10以上の親水性乳化剤の添加量 Q （重量部）が、下記式

（a）の関係を満足することが好ましく、また比較的長期間の分散安定性を要求される食品用途には式（b）の関係を満足することがより好ましく、更に好ましくは式（c）の関係を満足するものである。

$$(a) \quad Q \geq (1.87/P) + 6.17$$

$$(b) \quad Q \geq (1.87/P) + 7.67$$

$$(c) \quad Q \geq (1.87/P) + 9.17$$

親水性乳化剤の使用量が5重量部未満の場合、磷酸カルシウムの牛乳中での安定性に乏しく、100重量部を越える場合、この磷酸カルシウムを添加して調製される牛乳の粘性が高くなる傾向があるばかりではなく、牛乳本来の食感を損なうことになり、好ましくない。親水性乳化剤は、水又は湯に溶解させて使用するのが好ましく、特にショ糖脂肪酸エステルは、60～70℃の温水に溶解後、冷却せしめ30℃以下の温度で使用するのが好ましい。

【0013】本発明に用いる磷酸カルシウムは、水酸化カルシウム、炭酸カルシウム、塩化カルシウム等のカルシウム塩と磷酸、磷酸ソーダ等の磷酸塩を反応させる化学的合成方法により調製される合成磷酸カルシウムが好ましく、中でもピロ磷酸二水素カルシウム、磷酸一水素カルシウム、磷酸三カルシウムよりなる群から選ばれる少なくとも1種の磷酸カルシウムが好適である。また、該磷酸カルシウムの窒素吸着法（BET法）による比表面積は、2～100 m^2/g の範囲である。2 m^2/g 未満では牛乳等の食品中での長期間安定性に問題が生じ、1

$0.0\text{ m}^2/\text{g}$ を越えると燐酸カルシウム粉体の凝集力が極めて強くなるため、その分散が困難となり、その結果、牛乳等の食品中での長期間安定性に問題が生じやすい。

【0014】本発明の湿式粉碎に用いられる湿式粉碎机とは、粉碎室（ベッセル容器）中でガラスビーズ、アルミナビーズ、ジルコニアビーズ、チタニアビーズ等のメディアを回転ディスク又はローターを回転させ、該粉碎室中に供給される被粉碎物スラリーを粉碎する機器であり、一般的にサンドミル、ダイノミル、コボールミル等と呼称されている湿式粉碎机が好適に用いられる。

【0015】本発明の湿式粉碎条件は、前述した①、②、③の要項を共に具備する粉碎条件であればよく、①式を満たさない粉碎条件の場合、燐酸カルシウム粒子表面が非常に不安定となり、凝集しやすい燐酸カルシウムしか得られず、また牛乳等食品中の粘度安定性に問題となる燐酸カルシウムが得られる傾向がある。また③式を満たさない粉碎条件の場合、粗大粒子を含有した燐酸カルシウムが調製され、保存安定性の悪い牛乳等の食品が得られることになる。本発明の湿式粉碎条件を表す関数 Y は、前述のように各種湿式粉碎を構成する要因関数 A 、 B 、 C 、 D 、 E 、 F を用い前述の式により算出すればよいが、上記（3）の燐酸カルシウム分散体においては1次粉碎と2次粉碎の2度の湿式粉碎を行なう必要があり、このため（3）の調製方法における粉碎条件 Y は、1次粉碎のみの粉碎条件（ Y_1 ）と2次粉碎のみの粉碎条件（ Y_2 ）の合計、換言すれば $Y_1 + Y_2$ を算出し、（3）の方法における粉碎条件 Y とする。

【0016】湿式粉碎における温度条件は特に限定はないが、燐酸カルシウムから生成するカルシウムイオンを少なくし、より牛乳中における分散性良好な燐酸カルシウムを調製するためには、 50°C 以下が好ましく、 30°C がより好ましい。また同様の理由により、本発明に使用する親水性乳化剤と燐酸カルシウム又は燐酸カルシウムの水スラリーと混合する場合の温度も、 50°C 以下が好ましく、 30°C がより好ましい。

【0017】燐酸カルシウムスラリー中の燐酸カルシウムの粒度分布における重量（体積）平均径に関しては、特別の限定はないが、比較的粘度の低い牛乳、ジュース類食品の用途には $0.3\text{ }\mu\text{m}$ 未満が好ましく、また牛乳への応用に関しては、平均径が小さくなりすぎると燐酸カルシウムの溶解性が増大し、牛乳中のタンパク質等を凝集させる傾向が発生し易くなるため、 $0.04\text{ }\mu\text{m}$ 以上が好ましい。

【0018】本発明における燐酸カルシウムの粒度分布における重量平均径は、下記の要領で測定計算されたものである。

測定機種：島津製作所製 SA-CP3

試料の調製： 65°C に加熱した本発明の燐酸カルシウムスラリーを、下記 25°C の溶媒中に滴下し、粒度分布測定試料とする。

溶媒：イオン交換水にポリアクリル酸ソーダ 0.004 重量％溶解させた水溶液

予備分散：SKディスパーザー（セイシン企業製）を用い、超音波分散 100 秒

測定温度： $20^\circ\text{C} \pm 2.5^\circ\text{C}$

【0019】本発明の方法により調製される燐酸カルシウム分散体を用いて、食品、例えばカルシウム強化牛乳を調製する方法に関しては、本発明の方法により調製される燐酸カルシウムスラリーを牛乳に直接添加して強力に攪拌し、牛乳中に燐酸カルシウムを分散させるだけで充分である。また還元乳では、本発明の方法により調製される燐酸カルシウムスラリーを、 60°C 程度の温度で溶解したバター又はバターオイルに加えて高速攪拌して分散させ、次いでこれに還元脱脂乳あるいは脱脂乳を加え、均質化すればよい。また、炭酸カルシウム、乳酸カルシウム、塩化カルシウム等の他のカルシウム塩と併用してもさしつかえない。これらの方法で調製したカルシウム強化牛乳は、クラリファイヤーで除去される燐酸カルシウムの量は、従来の方法で調製された燐酸カルシウムを添加した場合に比べて、大幅に減少する。即ち、本発明の方法により調製される燐酸カルシウムを添加した牛乳、ジュース類中には、燐酸カルシウムが極めて安定に保持されている。また、本発明の方法で調製した燐酸カルシウムは、分散性が良好であるため、牛乳等に添加する際の攪拌時間が少なく済み、したがって、バター中で長時間攪拌した場合に見られるような燐酸カルシウムの凝集は起こらない。本発明の燐酸カルシウム分散体は、上記用途以外に、クリーム、ヨーグルト、コーヒー、紅茶、ウーロン茶等の液体食品、ワイン、酒等のアルコール飲料等にカルシウム強化の目的で使用することができる。

【0020】

【実施例】以下に実施例、比較例を示し本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。本実施例、及び比較例に使用する燐酸カルシウムを以下の方法で試作調製した。

【0021】①燐酸三カルシウム試作品

強アンモニア性塩化カルシウム溶液に第二燐酸アンモニウムを添加攪拌後、脱水を行い、得られるケーキを数度水洗した後、乾燥、乾式粉碎を行い白色粉体を得た。X回折測定により該白色粉体が燐酸三カルシウムであることを確認した。この白色粉体の窒素吸着法による比表面積を、柴田科学器械工業製表面積測定装置SA-1000を用いて測定した結果、 $45\text{ m}^2/\text{g}$ であった。

【0022】②ピロ燐酸二水素カルシウム試作品

燐酸の水溶液中に炭酸カルシウムを添加攪拌後、脱水、乾燥を行い、燐酸水素カルシウムを得た。該燐酸水素カルシウムを 200°C で加熱し、X回折測定によりピロ燐酸二水素カルシウムが生成していることを確認後乾式粉碎を行い、ピロ燐酸二水素カルシウムの白色粉体を得

た。この白色粉体の窒素吸着法による比表面積を、柴田科学器機工業製表面積測定装置SA-1000を用いて測定した結果、 $15\text{m}^2/\text{g}$ であった。

【0023】③燐酸一水素カルシウム試作品

燐酸の水溶液中に水酸化カルシウムを添加攪拌し、X回析測定により燐酸一水素カルシウムが生成していることを確認後脱水、乾燥、乾式粉碎を行い、燐酸一水素カルシウムの白色粉体を得た。この白色粉体の窒素吸着法による比表面積を、柴田科学器機工業製表面積測定装置SA-1000を用いて測定した結果、 $20\text{m}^2/\text{g}$ であった。

【0024】実施例1

燐酸三カルシウム試作品粉体に水を添加し、燐酸三カルシウム固形分濃度が20重量%の燐酸三カルシウム粉体の水懸濁液を調製し、湿式粉碎機ダイノミルパイロット型(WAB社製)を用い、表1に示す湿式粉碎条件で湿式粉碎した。湿式粉碎完了後、調製された水スラリー中の燐酸三カルシウム100重量部に対し、HLBが16のショ糖ステアリン酸エステルを19重量部及び水を添加し強力に攪拌混合することにより、燐酸三カルシウム固形分濃度が10重量%のスラリー状燐酸三カルシウムを調製した。該スラリー状燐酸三カルシウム中の燐酸カルシウムの粒度分布における重量(体積)平均径は、 $0.20\mu\text{m}$ であった。尚、ショ糖ステアリン酸エステルはあらかじめ 65°C の温水に溶解後 20°C に冷却し、添加した。

【0025】実施例2、3

燐酸三カルシウム試作品粉体を、ピロ燐酸二水素カルシウム試作品粉体、燐酸一水素カルシウム試作品粉体に変更することを除き、他は実施例1と同様にして固形分濃度が10重量%のスラリー状燐酸三カルシウムを調製した。該スラリー状ピロ燐酸二水素カルシウム中のピロ燐酸二水素カルシウムの粒度分布における重量(体積)平均径は $0.25\mu\text{m}$ 、スラリー状燐酸一水素カルシウム中の燐酸一水素カルシウムの粒度分布における重量(体積)平均径は $0.29\mu\text{m}$ であった。

【0026】実施例4

燐酸三カルシウム試作品粉体100重量部に対しHLBが16のショ糖ステアリン酸エステルを20重量部、及び水を混合し、燐酸三カルシウム固形分濃度が25重量%の燐酸三カルシウム粉体の水懸濁液を調製し、湿式粉碎機ダイノミルパイロット型(WAB社製)を用い、表1に示す湿式粉碎条件で湿式粉碎した。湿式粉碎完了後、水を添加混合し、燐酸三カルシウム固形分濃度が10重量%のスラリー状燐酸三カルシウムを調製した。該スラリー状燐酸三カルシウム中の燐酸カルシウムの粒度分布における重量(体積)平均径は、 $0.18\mu\text{m}$ であった。尚、ショ糖ステアリン酸エステルはあらかじめ 65°C の温水に溶解後 20°C に冷却し、添加した。

【0027】実施例5

燐酸三カルシウム試作品粉体に水を添加し、燐酸三カルシウム固形分濃度が22重量%の水懸濁液を調製し、湿式粉碎機ダイノミルKD-PILLOT型を用い、表1に示す粉碎条件で湿式粉碎(1次粉碎)を行い、燐酸三カルシウムの水分散体を得た。その後、該燐酸三カルシウムの水分散体に、HLBが16のショ糖ステアリン酸エステルを燐酸三カルシウム固形分100重量部に対し27重量部及び水を添加し強力に攪拌混合し、燐酸三カルシウム固形分濃度が10重量%の混合物を調製後、再度この混合物を湿式粉碎機ダイノミルKD-PILLOT型を用い、表1に示す粉碎条件で湿式粉碎(2次粉碎)を行いスラリー状燐酸三カルシウムを調製した。該スラリー状燐酸三カルシウム中の燐酸三カルシウムの粒度分布における重量(体積)平均径は、 $0.11\mu\text{m}$ であった。尚、ショ糖ステアリン酸エステルはあらかじめ 65°C の温水に溶解後 20°C に冷却し、添加した。

【0028】実施例6、7、8

1次粉碎及び2次粉碎の湿式粉碎条件を表2に示す条件に変更することを除き、他は実施例5と同様にして燐酸三カルシウム固形分濃度が10重量%のスラリー状燐酸三カルシウムを調製した。該スラリー状燐酸三カルシウム中の燐酸三カルシウムの粒度分布における重量(体積)平均径は、各々 $0.35\mu\text{m}$ 、 $0.28\mu\text{m}$ 、 $0.19\mu\text{m}$ であった。

【0029】比較例1

燐酸三カルシウム試作品粉体100重量部に対しHLBが16のショ糖ステアリン酸エステルを25重量部、及び水を混合し、燐酸三カルシウム固形分濃度が20重量%の燐酸三カルシウム粉体の水懸濁液 1500g を調製し、超音波分散機US-300T(日本精機製作所製)を用い、 20kHz 、 300W で2分間超音波照射を行い、その後水で希釈し燐酸三カルシウム固形分濃度が10重量%のスラリー状燐酸三カルシウムを調製した。該スラリー状燐酸三カルシウム中の燐酸三カルシウムの粒度分布における重量(体積)平均径は、 $2.41\mu\text{m}$ であった。

【0030】比較例2

燐酸三カルシウム試作品粉体100重量部に対しHLBが16のショ糖ステアリン酸エステルを25重量部、及び水を混合しTKホモミキサー(5000rpm 、15分間)にて攪拌し、燐酸三カルシウム固形分濃度が5重量%のスラリー状燐酸三カルシウムを調製した。該スラリー状燐酸三カルシウム中の燐酸三カルシウムの粒度分布における重量(体積)平均径は、 $4.05\mu\text{m}$ であった。

【0031】比較例3、4

湿式粉碎条件を表3に示す条件に変更することを除き、他は実施例1と同様にして燐酸三カルシウム試作品固形分濃度が10重量%のスラリー状燐酸三カルシウムを調製した。該スラリー状燐酸三カルシウム中の燐酸三カル

シウムの粒度分布における重量（体積）平均径は、各々 $2.02\mu\text{m}$ 、 $0.05\mu\text{m}$ であった。

【0032】比較例5、6

湿式粉碎条件を表3に示す条件に変更することを除き、他は実施例4と同様にして磷酸三カルシウム固形分濃度が10重量%のスラリー状磷酸三カルシウムを調製した。該スラリー状磷酸三カルシウム中の磷酸三カルシウムの粒度分布における重量（体積）平均径は、各々 $2.53\mu\text{m}$ 、 $0.06\mu\text{m}$ であった。

【0033】比較例7、8

1次粉碎及び2次粉碎の湿式粉碎条件を表4に示す条件に変更することを除き、他は実施例5と同様にして磷酸三カルシウム固形分濃度が10重量%のスラリー状磷酸三カルシウムを調製した。該スラリー状磷酸三カルシウム中の磷酸三カルシウムの粒度分布における重量（体積）平均径は、各々 $0.07\mu\text{m}$ 、 $1.56\mu\text{m}$ であった。

【0034】比較例9

BET法による比表面積が $1.2\text{m}^2/\text{g}$ の市販のピロ磷酸二水素カルシウム粉体に水を添加し、ピロ磷酸二水素カルシウム固形分濃度が30重量%のピロ磷酸二水素カルシウム粉体の水懸濁液を調製し、湿式粉碎機ダイノー

ミルパイロット型（WAB社製）を用い、表4に示す湿式粉碎条件で湿式粉碎した。湿式粉碎完了後、調製された水スラリー中のピロ磷酸二水素カルシウム100重量部に対し、HLBが16のショ糖ステアリン酸エステルを9重量部及び水を添加し強力に撹拌混合することにより、ピロ磷酸二水素カルシウム固形分濃度が10重量%のスラリー状ピロ磷酸二水素カルシウムを調製した。該スラリー状ピロ磷酸二水素カルシウム中の磷酸カルシウムの粒度分布における重量（体積）平均径は、 $3.20\mu\text{m}$ であった。尚、ショ糖ステアリン酸エステルはあらかじめ 65°C の温水に溶解後 20°C に冷却し、添加した。

【0035】比較例10

実施例1で使用した磷酸三カルシウム試作品粉体を、市販の比表面積が $110\text{m}^2/\text{g}$ の磷酸三カルシウム粉体に変更することを除き、他は実施例1と同様にして磷酸三カルシウム固形分濃度が10重量%のスラリー状磷酸三カルシウムを調製した。該スラリー状磷酸三カルシウム中の磷酸三カルシウムの粒度分布における重量（体積）平均径は、 $0.11\mu\text{m}$ であった。

【0036】

【表1】

	実 施 例					
	1	2	3	4	5	
					1次粉碎	2次粉碎
磷酸カルシウム種類	①	②	③	①	①	
粉碎条件A	80	80	80	80	80	80
粉碎条件B	4	4	4	4	4	4
粉碎条件C	10	10	10	10	10	10
粉碎条件D	20	20	20	25	22	10
粉碎条件E	105	120	100	92	98	98
粉碎条件F	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
X	45	15	20	45	45	
1次粉碎のY	—	—	—	—	2522	—
2次粉碎のY	—	—	—	—	—	993
Y	2395	2737	2281	2798	3515	
$(1000X/27)$ + $(88000/9)$	11444	10333	10519	11444	11444	
調製された磷酸カルシウムの重量平均径 (μm)	0.20	0.25	0.29	0.18	0.11	
ショ糖ステアリン酸エステル添加量 (重量部)	19	19	19	20	27	

【 0 0 3 7 】

【表 2】

	実 施 例					
	6		7		8	
	1 次粉碎	2 次粉碎	1 次粉碎	2 次粉碎	1 次粉碎	2 次粉碎
磷酸カルシウム種類	①		①		①	
粉碎条件 A	70	70	80	80	85	85
粉碎条件 B	4	4	2.5	2.5	2.5	2.5
粉碎条件 C	8	8	14	14	14	14
粉碎条件 D	22	10	22	10	22	10
粉碎条件 E	200	180	89	65	60	60
粉碎条件 F	2	2	1	1	0.8	0.8
X	45		45		45	
1 次粉碎の Y	889	—	1551	—	1588	—
2 次粉碎の Y	—	315	—	446	—	652
Y	1204		1997		2240	
(1000X/27) + (88000/9)	11444		11444		11444	
調製された磷酸カルシウムの重量平均径 (μm)	0.35		0.28		0.19	
ショ糖ステアリン酸エステル添加量 (重量部)	27		27		27	

【 0 0 3 8 】

【表 3】

	比 較 例					
	1	2	3	4	5	6
磷酸カルシウム種類	①	①	①	①	①	①
粉碎条件 A	—	—	60	90	60	90
粉碎条件 B	—	—	2.5	6	2.5	6
粉碎条件 C	—	—	8	14	8	14
粉碎条件 D	—	—	20	20	25	25
粉碎条件 E	—	—	4	65	3	55
粉碎条件 F	—	—	2	0.4	2	0.4
X	—	—	45	45	45	45
1 次粉碎の Y	—	—	—	—	—	—
2 次粉碎の Y	—	—	—	—	—	—
Y	—	—	7.38	11746	7.39	13250
(1000X/27) +(88000/9)	—	—	11444	11444	11444	11444
調製された磷酸カル シウムの重量平均径 (μm)	2.41	4.05	2.02	0.05	2.53	0.06
ショ糖ステアリン酸 エステル添加量 (重量部)	25	25	19	19	20	20

【 0 0 3 9 】

【 表 4 】

	比 較 例					
	7		8		9	10
	1次粉碎	2次粉碎	1次粉碎	2次粉碎		
磷酸カルシウム種類	①		①		⑤	④
粉碎条件A	90	90	60	60	80	80
粉碎条件B	6	6	2.5	2.5	2.5	4
粉碎条件C	14	14	8	8	8	10
粉碎条件D	22	10	22	10	30	20
粉碎条件E	52	48	3	2	240	105
粉碎条件F	0.4	0.4	2	2	2	0.8
X	45		45		1.2	110
1次粉碎のY	10588	——	6.25	——	——	——
2次粉碎のY	——	3855	——	1.64	——	——
Y	14453		7.89		1013	2395
(1000X/27) +(88000/9)	11444		11444		9822	13852
調製された磷酸カルシウムの重量平均径(μm)	0.07		1.56		3.20	0.11
ショ糖ステアリン酸エステル添加量(重量部)	27		27		9	19

【0040】表1～4中において、磷酸カルシウム①～⑤、粉碎条件A～F、及びX、Yはそれぞれ下記を意味する：

①磷酸三カルシウム試作品

②ピロ磷酸二水素カルシウム試作品

③磷酸一水素カルシウム試作品

④市販品磷酸三カルシウム

⑤市販品ピロ磷酸二水素カルシウム

A：湿式粉碎機に用いるメディアの充填量であり、湿式粉碎機の粉碎室（ベッセル容器）容積中に占めるメディアの容積量（体積％）

B：湿式粉碎機に用いるメディアの真比重

C：湿式粉碎機のディスク又はローターの周辺速度（m/秒）

D：湿式粉碎する磷酸カルシウムの水懸濁液の、磷酸カルシウム固形分濃度（重量％）

E：湿式粉碎する磷酸カルシウムの水懸濁液の、湿式粉碎機の粉碎室中に滞留する時間（分）

F：湿式粉碎機に用いるメディアの粒子径（mm）

X：湿式粉碎する磷酸カルシウム粉体の窒素吸着法（BET法）による比表面積（m²/g）

Y：A×B×C^{1.3}×D×E / 100×F^{1.6}×

（100-D）

【0041】次に、実施例及び比較例で調製された磷酸カルシウム固形分濃度が10重量％のスラリー状磷酸カルシウムを水で2.5倍に希釈し、100mlのメスシリンダーにとり、5℃で静置し、磷酸カルシウムの沈澱により生ずる透明部分と磷酸カルシウム分散部分の白色部分の界面の高さの経時変化、沈降物の量の経時変化を目視判断し、各スラリー状磷酸カルシウムの水中における安定性を調べた。メスシリンダーに刻まれたml単位の表示を読みとり、その結果を下記の5段階表示により表5に示す。

（界面の高さ）

界面がほぼ98以上100mlである： 5

界面が50以上90ml未満である： 2

界面が50ml未満である： 1

（沈澱物の量）

殆ど確認できない： 5

わずかに沈澱が確認できる： 4

0.5mm未満程度の沈澱がある： 3

0.5mm以上1mm未満の沈澱がある： 2

1mm以上の沈澱がある： 1

【0042】

【表 5】

	界面の高さ			沈澱物の量		
	1日後	3日後	7日後	1日後	3日後	7日後
実施例 1	5	5	4	5	4	4
実施例 2	5	4	4	5	4	3
実施例 3	5	4	4	5	4	3
実施例 4	5	5	4	5	4	4
実施例 5	5	5	5	5	5	5
実施例 6	5	4	4	5	4	3
実施例 7	5	4	4	5	4	4
実施例 8	5	4	4	5	4	4
比較例 1	3	2	1	3	2	2
比較例 2	2	1	1	3	1	1
比較例 3	3	2	1	2	2	1
比較例 4	2	1	1	2	1	1
比較例 5	2	2	1	3	1	1
比較例 6	2	1	1	2	1	1
比較例 7	3	1	1	2	1	1
比較例 8	3	2	1	3	2	1
比較例 9	3	2	2	2	2	1
比較例 10	2	1	1	2	1	1

【0043】実施例 9

実施例 1 で調製した燐酸カルシウム固形分濃度が 10 重量%のスラリー状燐酸カルシウム 400 g を、60℃で溶解させたバター 500 g 中に分散させ、これを脱脂乳 9 Kg 中に添加攪拌し、次いで殺菌してカルシウム強化牛乳を得た。このカルシウム強化牛乳を 100 ml のメスシリンダーにとり、5℃で保存し、定期的にメスシリンダー中の牛乳を静かに廃棄し、メスシリンダー底部に残存している沈澱物の量の経時変化を目視観察した。その結果を下記の 3 段階評価により表 6 に示す。

(沈澱物の量)

殆ど確認できない： 3
 わずかに沈澱が確認できる： 2
 かなり大量の沈澱が確認できる： 1

【0044】実施例 10～16

実施例 2～8 で調製したスラリー状燐酸カルシウムを用いることを除き他は実施例 9 と同様の方法でカルシウム強化牛乳を得た。また、これらのカルシウム強化牛乳の沈澱量を、実施例 9 に示す同様の方法で観察した。その結果を表 6 に示す。

【0045】比較例 11～20

比較例 1～10 で調製したスラリー状燐酸カルシウムを用いることを除き他は実施例 9 と同様の方法でカルシウム強化牛乳を得た。また、これらのカルシウム強化牛乳の沈澱量を、実施例 9 に示す同様の方法で観察した。その結果を表 6 に示す。

【0046】

【表 6】

	使用する磷酸カルシウム	沈澱物の量		
		10日後	20日後	60日後
実施例9	実施例1での調製品	3	3	3
〃 10	実施例2 〃	3	3	2
〃 11	実施例3 〃	3	3	2
〃 12	実施例4 〃	3	3	3
〃 13	実施例5 〃	3	3	3
〃 14	実施例6 〃	3	2	2
〃 15	実施例7 〃	3	3	2
〃 16	実施例8 〃	3	3	3
比較例11	比較例1 〃	2	1	1
〃 12	比較例2 〃	1	1	1
〃 13	比較例3 〃	1	1	1
〃 14	比較例4 〃	2	1	1
〃 15	比較例5 〃	1	1	1
〃 16	比較例6 〃	2	1	1
〃 17	比較例7 〃	2	1	1
〃 18	比較例8 〃	1	1	1
〃 19	比較例9 〃	1	1	1
〃 20	比較例10 〃	2	1	1

【0047】

【発明の効果】以上のように、本発明の方法で調製された磷酸カルシウム分散体は、液中での分散性が極めて優

れており、この磷酸カルシウムを用いて調製されるカルシウム強化牛乳は、長期間の保存安定性が極めて優れている。